Beiträge

zur

Kenntniss der Aldoxime.

Inaugural-Dissertation

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

C. O. KJELLIN
aus **Carlstad** (Schweden).

Uster-Zürich.
Druck von A. Diggelmann.
1892.

Beiträge

zur

Kenntniss der Aldoxime.

Inaugural-Dissertation

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

C. O. KJELLIN

aus **Carlstad** (Schweden).

Uster-Zürich.

Druck von A. Diggelmann.

1892.

Seiner geliebten Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548828_0081

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-analytischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich auf Veranlassung des Herrn

Professor Dr. ***H. Goldschmidt***

ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seinen vielfachen Rath und die wohlwollende Unterstützung, welche er der vorliegenden Untersuchung zu Theil werden liess, meinen wärmsten, bleibenden Dank an dieser Stelle auszusprechen.

ZÜRICH, im Dezember 1891.

C. O. Kjellin.

Im Jahre 1887 entdeckte E. Beckmann[1]), dass sich das schon lange bekannte Benzaldoxim, C_6H_5CHNOH, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in eine isomere Verbindung, das Isobenzaldoxim, überführen lässt. Bald darauf[2]) fand er, dass sich diese Umlagerung noch glatter ausführen lässt, wenn man Benzaldoxim durch wasserfreie Salzsäure in das salzsaure Salz überführt und dieses durch Soda zerlegt. Auf Grund weiterer Versuche nahm er an, dass die beiden Aldoxime im Verhältniss der Strukturisomerie zu einander stünden. Er erhielt nämlich beim Alkyliren des gewöhnlichen oder α-Benzaldoxims Sauerstoffaether, also Verbindungen, welche sich vom Benzaldoxim selbst durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch einen Alkylrest ableiten. Dem Benzylaether kam nach seinem ganzen Verhalten die Formel $C_6H_5CH{=}N{-}O{-}CH_2C_6H_5$ zu. Bei der Alkylirung des Iso- oder β-Oxims machte hingegen Beckmann die Beobachtung, dass neben ähnlich constituirten Aethern, die er aber nicht weiter berücksichtigte, in reichlicher Menge Alkylverbindungen entstanden, deren Alkylrest ganz bestimmt an Stickstoff gebunden sein musste. Für den entsprechenden Benzylaether stellte Beckmann[3]) auf Grund seines ganzen Verhaltens die Formel $C_6H_5CH - NCH_2C_6H_5$ auf. Da nun

$$\diagdown_{O}\diagup$$

---

[1]) B. XX, 2766.

[2]) B. XXII, 432.

[3]) B. XXII, 429 und B. XXII, 1531.

zur Zeit von BECKMANN's Untersuchungen, trotz mancher dagegen sprechenden Thatsachen, unter den Chemikern die Meinung noch ziemlich verbreitet war, dass bei Alkylirungen der Alkylrest stets den Platz im Molecül einnehme, der vorher durch Wasserstoff besetzt war, so zog BECKMANN den Schluss, dem Benzaldoxim sei die Formel einer wahren Isonitrosoverbindung zuzuschreiben; das Isobenzaldoxim hingegen besässe die durch die Formel $C_6H_5CH\begin{matrix}-NH\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}$ ausgedrückte Constitution.

Dieser Ansicht trat H. GOLDSCHMIDT entgegen, indem er erstens auf die Unzulänglichkeit derartiger Constitutionsbestimmungsmethoden hinwies, und indem er dann auch neue Beobachtungen brachte, welche mit der BECKMANN'schen Isobenzaldoximformel unvereinbar waren. Er zeigte zunächst, dass das Isobenzaldoxim, wie das Benzaldoxim selbst, leicht mit Phenylcyanat reagire und dass das Carbanilidoisobenzaldoxim schon durch den Einfluss einer Spur Salzsäure in das Carbanilidobenzaldoxim übergehe. Letzterer Verbindung kommt unzweifelhaft die Formel $C_6H_5 . CHNO . CO . NHC_6H_5$ zu. Das Cyanatadditionsprodukt des Isobenzaldoxims müsste unter Zugrundelegung von BECKMANN's Formel

$$C_6H_5CH\begin{matrix}-N-CONHC_6H_5\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}$$

geschrieben werden. Es ist nun nicht anzunehmen, dass bei einer so glatt verlaufenden Reaction, wie die Umlagerung des β-Körpers in den α-Körper ist, eine so durchgreifende Verschiebung und Losreissung der Atome vor sich geht, wie sie bei Annahme obiger Formel für das β-Cyanatprodukt nothwendig wird. GOLDSCHMIDT nahm vielmehr an, auch das Isobenzaldoxim sei nach der Formel $C_6H_5 . CHNOH$ zu schreiben und die Isomerie zwischen den beiden Reihen sei

auf eine räumliche Verschiedenheit zurückzuführen. Gleichzeitig wurde auf die Analogie zwischen den isomeren Benzaldoximen und den bei den Oximen des Benzils beobachteten Isomeriefällen, die schon damals auf räumliche Verschiedenheit zurückgeführt wurden, hingewiesen.

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchung fand GOLDSCHMIDT, dass bei der Alkylirung von β-Aldoximen nicht nur, wie BECKMANN gefunden hatte, Stickstoffaether entstehen, sondern gleichzeitig Sauerstoffaether, welche von den in der α-Reihe verschieden waren. So wurde beim Methyliren von β-Anisaldoxim neben einem Stickstoffaether ein Sauerstoffaether von der Formel $CH_3OC_6H_4CHNOCH_3$ erhalten, der flüssig war, während der gleiche constituirte Aether der α-Reihe bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Aehnliche Erscheinungen zeigten sich bei der Untersuchung der Methylaether der beiden m-Nitrobenzaldoxime. Auch hier wurde gefunden, dass sowohl das α- wie das β-Aldoxim Sauerstoffaether von der Formel $m\text{-}NO_2C_6H_4CHNOCH_3$ gaben, die in ihren physicalischen Eigenschaften sich wesentlich unterschieden. Da die Existenz von Sauerstoffaether der β-Reihe unter Annahme von BECKMANN's Ansichten von Aldoxim unerklärlich ist, so war damit ein neuer Beweis für die Unrichtigkeit derselben erbracht.

Bald darauf fand HANTZSCH[1]), dass zwischen den Acetylderivaten der beiden Reihen von Aldoximen genau dasselbe Verhältniss besteht, wie zwischen den Carbanilidoproducten. Die Acetylderivate der β-Reihe gehen sehr leicht in die der α-Reihe über, folglich können sie nicht Structurisomere sein, und die beiden Reihen der Aldoxime müssen dieselbe Constitution besitzen.

Was nun den Grund der Isomerie der α- und β-Aldoxime anbelangt, so wird hierfür durch die Theorie von

[1]) B. XXIV, 17.

HANTZSCH und WERNER[1]) eine befriedigende Erklärung gegeben. Nach dieser Theorie wird das α-Benzaldoxim durch die Formel C_6H_5CH ausgedrückt, das β-Benzaldoxim durch

$$\begin{matrix} & \| \\ & HON \end{matrix}$$

die Formel C_6H_5CH. Diese Formeln stehen mit dem Ver-

$$\begin{matrix} & \| \\ & NOH \end{matrix}$$

halten der beiden Aldoximreihen in bestem Einklang,

Herr Professor H. GOLDSCHMIDT hat mich nun veranlasst, eine neue Untersuchung über die isomeren Aldoxime auszuführen. Zunächst habe ich mich mit dem p-Nitrobenzaldoxim beschäftigt, das damals noch unbekannte Isomere dargestellt und die von diesen beiden Körpern derivirenden Alkylderivate untersucht. Dabei kam es hauptsächlich darauf an, festzustellen, ob auch bei den p-Nitrobenzaldoximen zwei Reihen von Sauerstoffaethern existiren.

Ferner habe ich Versuche angestellt, für die merkwürdige Eigenthümlichkeit der β-Aldoxime, beim Alkyliren in reichlicher Menge Stickstoffaether zu bilden, eine Erkärung zu finden. Wenn auch dies nicht vollständig gelungen ist, so wurden bei dieser Untersuchung eigenthümliche Doppelverbindungen mit Metallsalzen aufgefunden, welche sich bei der Darstellung der Stickstoffaether bilden.

Endlich habe ich auch die Additionsprodukte dieser Stickstoffaether mit Phenylcyanat untersucht. H. GOLDSCHMIDT und später BECKMANN haben nämlich gefunden, dass sich der Stickstoffbenzylaether des β-Benzaldoxims mit Phenylcyanat zu einem sehr beständigen Additionsprodukt vereinige. Ich habe diese Additionsfähigkeit bei einer Reihe von Aethern des β-Benzaldoxims sowie von Substitutionsprodukten desselben untersucht und die Allgemeinheit der Reaktion festgestellt.

[1]) B. XXIII, 11.

I.

Die isomeren p-Nitrobenzaldoxime und ihre Derivate.

Als Ausgangskörper diente mir p-Nitrobenzaldehyd. Um dasselbe in das schon von GABRIEL und HERZBERG[1]) beschriebene α-p-Nitrobenzaldoxim überzuführen, habe ich es mit einer etwas mehr als die berechnete Menge enthaltenden wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin übergegossen und so lange Natronlauge zugefügt, bis Alles mit rother Farbe gelöst war. Beim Ansäuren mit Salzsäure fiel das Oxim in Form eines schwach gelb gefärbten Niederschlages aus. Eine weitere Reinigung erwies sich als überflüssig.

1. Derivate des p-Nitrobenzaldoxims.

Zunächst stellte ich das *Carbanilido-α-p-Nitrobenzaldoxim dar.*

Gleiche Moleküle Oxim und Phenylcyanat wurden in Benzollösung auf dem Wasserbad mit einander erwärmt, worauf die Lösung im Vacuum eingedunstet wurde. Die sich ausscheidende Krystallmasse wurde aus heissem Alkohol um-

---

[1]) B. XVI, 2000.

krystallisirt, wobei gelblich weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 157° gewonnen wurden. Bei der Analyse ergab es sich, dass ein Additionsproduct von α-p-Nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat entstanden war.

0,1033 gr. gaben 13,7 ccm. trockenen Stickstoff (über 50 procentiger Kalilauge abgelesen) bei 20° und 717 mm. Druck.

	Gefunden.	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$.
N	14,64	14,74 pCt.

Es lag demnach der Phenylcarbaminsäureester des α-p-Nitrobenzaldoxims, $p\text{-}NO_2C_6H_4 . CH$ vor. Die Verbindung

$$C_6H_5 . NHCOON$$

ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, weniger in Aether, schwer löslich in Ligroïn. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper färbt sich beim Liegen im Licht dunkelgelb. Aus Benzol umkrystallisirte Präparate nahmen unter den gleichen Bedingungen eine carminrothe Färbung an. Ich glaubte Anfangs, dieses verschiedene Verhalten beruhe darauf, dass die Verbindung vielleicht Krystallbenzol enthalte, wie dies bei manchen Carbanilidooximen der Fall ist, doch bestätigte sich dies nicht. Auch hat es sich später gezeigt, dass die rothe Farbe der belichteten Verbindung im Dunkeln wieder verschwindet.

Wird die Verbindung mit Natronlauge erwärmt, so wird sie, wie die Carbanilidoderivate der anderen α-Aldoxime, glatt in Oxim, Anilin und Kohlensäure gespalten.

$$NO_2 . C_6H_4 . CHNOCONH . C_6H_5 + H_2O$$
$$= CO_2 + C_6H_5 . NH_2 + NO_2 . C_6H_4 . CHNOH.$$

Methyläther des α-p-Nitrobenzaldoxims.

Wird zu einer methylalkoholischen Lösung gleicher

Moleküle von Natriummethylat und α-Oxim die berechnete Menge Jodmethyl hinzugefügt, so tritt sofort Erwärmung ein, Jodnatrium scheidet sich aus, und bald erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei weisser Kryställchen. Der sich ausscheidende Körper wurde durch Destillation mit Wasserdampf, womit er leicht flüchtig ist, gereinigt. So wurden weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 101^0 erhalten. Die Verbindung löst sich leicht in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroïn, Chloroform und besonders leicht in Aether. Auch in heissem Wasser löst sie sich; beim Erkalten krystallisirt sie aus. Aus allen Lösungsmitteln scheidet sich der Körper in drusenförmig angeordneten Nädelchen aus, welche parallele und senkrechte Auslöschung zeigen.

Der Körper ist der Methyläther des α-p-Nitrobenzaldoxims, $p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . \underset{\underset{CH_3ON}{\|}}{CH}$.

0,0914 gr. gaben 12,6 ccm. trockenen Stickstoff bei $16,5^0$ und 721 mm. Druck.

	Gefunden.	Ber. für $C_8H_8N_2O_3$.
N	15,49	15,56 pCt.

Aethyläther des α-p-Nitrobenzaldoxims.

Während die Methylirung des α-Oxims schon in der Kälte vor sich geht, erfolgt die Einführung der Aethylgruppe minder leicht. Oxim, Natriumäthylat und Aethyljodid wirken in der Kälte auch bei längerem Stehen fast gar nicht auf einander ein; man muss vielmehr, um eine Reaction zu erzielen, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmen. So wird eine bei $107—108^0$ schmelzende Verbindung erhalten, welche in anscheinend tetragonalen, fast farblosen Tafeln krystallisirt. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und

mit Wasserdampf flüchtig. Sie ist der Aethyläther des α-p-Nitrobenzaldoxims, $p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH.$ $\|$ $C_2H_5 . ON$

I. 0,2128 gr. Substanz gaben 0,4332 gr. Kohlensäure und 0,1004 gr. Wasser.

II. 0,1139 gr. Substanz gaben 15,5 ccm. trockenen Stickstoff bei 23^0 und 716 mm. Druck.

	Gefunden.		Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3$
	I.	II.	
C	55,52	—	55,67 pCt.
H	5,22	—	5,15 „
N	—	14,80	14,43 „

Wird der Körper einige Stunden mit Weingeist auf 200^0 erhitzt, so erleidet er eine Veränderung. Im Rohr findet sich eine bei 195^0 schmelzende Substanz vor, die nichts anderes als p-Nitrobenzamid, $p\text{-}NO_2C_6H_4CO . NH_2$, ist. Ausser dem Schmelzpunkt spricht hierfür das Verhalten beim Kochen mit Alkalien, wobei Ammoniak und p-Nitobenzoësäure gebildet werden.

2. β-p-Nitrobenzaldoxim und seine Derivate.

Das α-p-Nitrobenzaldoxim lässt sich genau so in die isomere β-Verbindung überführen, wie dies Beckmann für andere Aldoxime gezeigt hat. Wird in die Lösung des α-Oxims in trockenem Aether Salzsäuregas eingeleitet, so fällt mitunter sogleich, mitunter erst nach kurzem Stehen der mit Salzsäure gesättigten Lösung in verschlossenen Gefässen ein Niederschlag aus, der aus kleinen weissen Nadeln besteht. Diese schmelzen bei 116^0 unter Zersetzung und sind nichts

anderes, als das *Chlorhydrat des β-p-Nitrobenzaldoxims*, $NO_2 . C_6H_4 . CHNOH, HCl$.

I. 0,202 gr. brauchten zur Neutralisirung der Salzsäure 0,04053 gr. Natriumhydroxyd.

II. 0,195 gr. brauchten 0,03885 gr. Natriumhydroxyd.

	Gefunden.		Ber. für $C_7H_6N_2O_3$,HCl.
	I.	II.	
HCl	18,32	18,20	18,02 pCt.

Wird die eben beschriebene Verbindung in eine Sodalösung eingetragen, so geht sie in das *β-p-Nitrobenzaldoxim*, $p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH$ über. Dieses wird am besten durch Um-
‖
NOH
krystallisiren aus heissem Essigäther gereinigt. So wird es in kleinen, glänzenden Tafeln, welche zwischen 170 und 176° schmelzen, erhalten. Der Schmelzpunkt des α-Oxims liegt nach Gabriel und Herzberg bei 128,5°. Das β-Oxim wird von kaltem Alkohol, Benzol und Chloroform nur wenig gelöst, in heissem Alkohol ist es leichter löslich. In Alkalien löst es sich mit rothgelber Farbe.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,2432 gr. Substanz gaben 0,4496 gr. Kohlensäure und 0,0853 gr. Wasser.

II. 0,1114 gr. Substanz gaben 17,2 ccm. trockenen Stickstoff bei 20° und 719 mm. Druck.

	Gefunden.		Ber. für $C_7H_6N_2O_3$.
	I.	II.	
C	50,42	—	50,60 pCt.
H	3,89	—	3,61 „
N	—	17,10	16,85 „

Nachdem ich bereits meine Untersuchung des β-Oxims vollendet hatte, erschien eine Arbeit von Behrend und

König[1]), in welcher dieselbe Verbindung beschrieben wurde. Behrend u. König erhielten sie auf ganz andere Weise, nämlich bei der Spaltung des Bis-nitrosyl-p-nitrobenzyls $(C_6H_4NO_2CH_2)_2(NO)_2$ durch Alkalien. Hierbei entsteht gleichzeitig α- und β-p-Nitrobenzaldoxim. Die direkte Darstellung des β-Oxims aus der α-Verbindung gelang ihnen nicht. Nach einer neuen Publikation von Behrend[2]) war der Grund dieses Misserfolges, dass nicht genügend Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung geleitet worden war; nur bei vollständiger Sättigung des Aethers mit Salzsäuregas soll die von mir beobachtete Ausscheidung des salzsauren Salzes vor sich gehen.

Carbanilido-β-p-nitrobenzaldoxim.

Bei Zusatz von Phenylcyanat zu einer ätherischen Lösung von β-p-Nitrobenzaldoxim scheidet sich fast momentan ein aus citronengelben, rectangulären Nädelchen bestehender Niederschlag aus. Die Verbindung schmilzt unter heftiger Gasentwicklung bei 94°. In Benzol ist sie ziemlich löslich und krystallisirt daraus in Nädelchen. In kaltem Alkohol löst sie sich wenig, von warmem wird sie zersetzt. Der Körper ist der Phenylcarbaminsäureester des β-p-Nitrobenzaldoxims, $p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH$
$\|$
$NOCONH . C_6H_5$.

0,0922 gr. Substanz gaben 12,7 ccm. trockenen Stickstoff bei 23,5° und 718 mm. Druck.

	Gefunden.	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$.
N	15,05	14,74 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 263, 339.
[2]) B. XXIV, 3088.

Wird der Körper mit Natronlauge erwärmt, so erleidet er totale Zersetzung. Es entsteht β-p-Nitrobenzaldoxim, Anilin, Kohlensäure, p-Nitrobenzonitril und etwas Diphenylharnstoff. Dieses Verhalten stimmt mit dem der übrigen Carbonilido-β-aldoxime vollständig überein.

Ich habe weiter versucht, ob nicht die bei 94° schmelzende Verbindung sich in ein Isomeres, das gleichfalls vom β-Oxim derivirt, umlagern lasse, wie dies BECKMANN beim Phenylcarbaminsäureester des β-Benzaldoxims nachgewiesen hat.[1]) Indessen gelang eine solche Verwandlung nicht. Als eine Probe meines Carbanilidoderivates mit Aether erwärmt wurde, war Anfangs gar keine Veränderung wahrnehmbar. Wurde die Erwärmung längere Zeit fortgesetzt, so zersetzte sich die Substanz. Im Aether fand sich β-p-Nitrobenzaldoxim, p-Nitrobenzonitril und Diphenylharnstoff vor. Es scheint, dass die Zersetzung nach der Gleichung

$$2\,NO_2 . C_6H_4 . CHNOCONH . C_6H_5 = NO_2 . C_6H_4 . CHNOH + NO_2 . C_6H_4 . CN + (C_6H_5NH)_2CO + CO_2$$

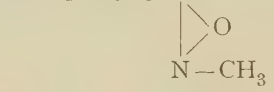
verlaufen ist. Ich habe auch das schon früher beschriebene Carbanilido-β-m-Nitrobenzaldoxim (Schm. 75°)[2]) der gleichen Behandlung unterworfen und hierbei gleichfalls keine Umwandlung in ein Isomeres beobachten können. Vielmehr trat hier eine ganz analoge Zersetzung ein, wie in der Parareihe. Es ist übrigens durchaus nicht ausgeschlossen, dass sich nicht vielleicht auf anderem Wege derartige Isomere erhalten lassen.

Methylirung des β-p-Nitrobenzaldoxims.

Wird das β-Oxim, in einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat gelöst, mit Jodmethyl behandelt, so er-

[1]) B. XXIII, 3321.
[2]) B. XXIII, 2171.

folgt schon in der Kälte eine Einwirkung. Aus der Lösung scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, um Jodnatrium zu entfernen, und sodann aus heissem Weingeist umkrystallisirt. So wurden kleine, citronengelbe Nadeln erhalten, welche anscheinend aus Rhomboëdern bestehen und bei 205° schmelzen. Sie sind in Ligroïn, Benzol, Aether und kaltem Alkohol schwer löslich, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. In ihnen liegt der *N-Methyläther des β-p-Nitrobenzaldoxims,*



vor.

0,1202 gr. Substanz gaben 17,1 ccm. trockenen Stickstoff bei 18° und 717 mm. Druck.

	Gefunden.	Ber. für $C_8H_8N_2O_3$.
N	15,81	15,56 pCt.

Dass ein Stickstoffäther vorlag, ging aus folgenden Beobachtungen hervor: Wurde der Körper mit Salzsäure gekocht, so spaltete er sich in p-Nitrobenzaldehyd und ein Methylhydroxylamin, das FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte reducirte, also die Verbindung $CH_3 . NHOH$ war. Als der Methyläther mit starker Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 120° erhitzt wurde, entstand Methylamin. Dieses wurde durch die Ueberführung in das characteristische Platindoppelsalz, sowie durch die Carbylaminreaction nachgewiesen.

Der Stickstoffäther ist nicht das einzige Product der Methylirung. Als die Flüssigkeit, aus welcher sich der Stickstoffäther ausgeschieden hatte, der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde, gingen kleine Mengen eines bei 67—68° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Körpers über, der

sich mit dem weiter unten beschriebenen Sauerstoffäther des β-p-Nitrobenzaldoxims, $p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . \underset{\underset{NOCH_3}{\|}}{CH}$, identisch erwies.

Dies ist ein neuer Beweis dafür, dass β-Aldoxime bei der Alkylirung gleichzeitig Stickstoff- und Sauerstoffäther liefern.

Aethylirung des β-p-Nitrobenzaldoxims.

Die Aethylirung des β-Oxims, die mit Natriumäthylat und Jodäthyl in weingeistiger Lösung vorgenommen wurde, ging in der Kälte nicht vor sich. Es war vielmehr längeres Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich. Auf Wasserzusatz fiel ein orangegelber Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurde. So wurden citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 119 bis 120° erhalten. Die neue Verbindung löst sich leicht in warmem Alkohol und Benzol, schwer in Aether, fast gar nicht in Ligroïn. Sie ist der *Stickstoffäthyläther des β-p-Nitrobenzaldoxims,* $p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . \underset{\underset{N . C_2H_5}{|}}{CH}\!\!>\!O$.

0,1403 gr. Substanz gaben 18,5 ccm. trockenen Stickstoff bei 18,5° und 719 mm. Druck.

	Gefunden.	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3$.
N	14,54	14,43 pCt.

Beim Kochen mit Salzsäure zerfiel die Verbindung in p-Nitrobenzaldehyd und eine die FEHLING'sche Lösung reducirende Substanz, offenbar $C_2H_5 . NH . OH$.

Ausser dem Stickstoffäther war auch bei dieser Alkylirung ein zweiter, bei 70—71° schmelzender Körper entstanden, der durch die Wasserdampfdestillation isolirt werden

konnte. Es ist dies der O-Aethyläther des β-p-Nitrobenzaldoxims, $p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH$
$\|$
NOC_2H_5.

O-Methyläther des β-p-Nitrobenzaldoxims.

Um diesen Körper in reichlicherer Ausbeute zu erhalten, habe ich denselben Weg eingeschlagen, der zur Gewinnung der analogen Verbindung des m-Nitrobenzaldoxims geführt hat. Aus dem β-Oxim wurde zunächst das Silbersalz bereitet. Zu dem Zwecke wurde es in so viel verdünnter Natronlauge gelöst, als gerade zur vollständigen Lösung nothwendig war (in der theoretischen Menge Natron löst sich dieses Oxim ebensowenig vollständig auf, als alle übrigen β-Oxime), worauf mit Silbernitrat gefällt wurde. Das Silbersalz schied sich als grünlich-gelber Niederschlag aus. Da es leicht zersetzlich ist, wurde es nur abgesaugt und ohne weitere Trocknung mit Aether und Jodmethyl übergossen. Die Mischung wurde von Zeit zu Zeit tüchtig durchgeschüttelt und nach mehrstündiger Einwirkung filtrirt.

Das ätherische Filtrat wurde mit natronhaltigem Wasser gewaschen und dann eingedunstet. Der fast farblose, krystallinische Rückstand wurde aus Ligroïn umkrystallisirt. So wurden farblose, lanzettförmige Nädelchen vom Schmelzpunkt 67—68° erhalten, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich waren. Die Substanz ist mit Wasserdampf flüchtig. Ihre Zusammensetzung ist die eines Nitrobenzaldoximmethyläthers.

I. 0,1462 gr. Substanz gaben 0,284 gr. Kohlensäure und 0,063 gr. Wasser.

II. 0,1317 gr. Substanz gaben 18,6 ccm. trockenen Stickstoff bei 20° und 717 mm. Druck.

	Gefunden.		Ber. für $C_8H_8N_2O_3$
	I.	II.	
C	52,98	--	53,33 pCt.
H	4,79	—	4,44 „
N	—	15,59	15,56 „

Dass wirklich der Sauerstoffmethyläther des β-p-Nitrobenzaldoxims, $p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH \parallel NOCH_3$, vorlag, ging daraus hervor, dass der Körper glatt in den bei 101° schmelzenden Methyläther des α-p-Nitrobenzaldoxims überzugehen vermag, wie weiter unten gezeigt werden wird.

O-Aethyläther des β-p-Nitrobenzaldoxims.

Der Aethyläther wurde aus dem feuchten Silbersalz und Jodäthyl gewonnen, wie dies beim Methyläther beschrieben ist. Der aus Ligroïn umkrystallisirte Körper bildet farblose Nädelchen, welche bei 70—71° schmelzen und in den kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Verbindung ist der Analyse zufolge der gesuchte Aether $p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH \parallel NOC_2H_5$.

I. 0,175 gr. Substanz gaben 0,3571 gr. Kohlensäure und 0,0836 gr. Wasser.

II. 0,1071 gr. Substanz gaben 14,2 ccm. trockenen Stickstoff bei 21,5° und 719 mm. Druck.

	Gefunden.		Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3$.
	I.	II.	
C	55,65	—	55,67 pCt.
H	5,31	—	5,15 „
N	—	14,65	14,43 „

Auch diese Verbindung geht leicht in die entsprechende der α-Reihe über. Beim Erhitzen mit Weingeist auf 120 bis 130° erleidet sie keine Veränderung; beim Erhitzen auf 190—200° entsteht, wenn die Erhitzung nicht zu lange dauert, ein unscharf bei 145° schmelzendes Product (p-Nitrobenzonitril schmilzt bei 147°); wird länger erhitzt, so bildet sich p-Nitrobenzamid, das an dem Schmelzpunkt 197° und durch die Ueberführung in p-Nitrobenzoësäure und Ammoniak beim Kochen mit Alkali identificirt wurde. Es entsteht demnach dasselbe Product, wie aus dem α-Aethyläther.

Umwandlung der Sauerstoffäther der β-Reihe in die der α-Reihe.

Schon früher ist gezeigt worden, dass die Sauerstoffäther der β-Reihe leicht in die isomeren Verbindungen der α-Reihe übergehen. So gelang die Umwandlung des β-Anisaldoximmethyläthers in den α-Aether durch Säuren und durch Erhitzen mit Jod, ebenso war der β-m-Nitrobenzaldoximmethyläther leicht umzulagern. Ich habe zunächst die Verwandlung der Aether des β-p-Nitrobenzaldoxims durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr versucht. Wie aber schon oben mitgetheilt ist, findet dabei die Bildung von p-Nitrobenzamid statt. Jedenfalls ist hierin ein Beweis enthalten, dass in dem angewandten Aether die Alkylgruppe nicht an den Stickstoff gebunden ist. Weiter habe ich die Umlagerung so vorzunehmen gesucht, dass ich in die ätherische Lösung der β-Sauerstoffäther etwas Salzsäuregas einleitete. Während aber beim Methyläther des β-m-Nitrobenzaldoxims die Umlagerung auf diese Art leicht vollzogen wurde, versagte das Verfahren in der Parareihe.

Ich konnte die Ueberführung der β-Verbindungen in die α-Derivate so vollführen, dass ich die Aether in Schwefel-

kohlenstoff löste, eine kleine Menge Jod zufügte und dann einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmte. Auf diese Weise gelang es, den bei 67—68° schmelzenden β-Methyläther vollständig in die bei 101° schmelzende isomere α-Verbindung zu verwandeln. Ebenso konnte der Aethyläther vom Schmelzpunkt 70 – 71° in die bei 107° schmelzende α-Verbindung übergeführt werden. In letzterem Falle war, da die bei den Isomeren total verschiedene Krystallform besitzen, der Uebergang besonders gut zu beobachten. Man konnte bei Proben, die während verschiedener Zeitpunkte der Lösung entnommen waren, unter dem Mikroskop deutlich wahrnehmen, wie an Stelle der Nadeln der β-Verbindung nach und nach die quadratischen Tafeln der α-Verbindung traten, bis endlich erstere völlig verschwunden waren. Dann zeigte die Substanz auch den Schmelzpunkt 107°. Durch diese glatte Umwandlung ist die Structuridentität der zwei Reihen von Sauerstoffäthern wohl genugsam bewiesen.

Die Moleculargrösse der Sauerstoffäther der α- und β-Aldoxime.

Da die Moleculargrösse isomerer Sauerstoffäther bis jetzt noch nicht bestimmt worden ist, so habe ich unternommen, je ein Glied der beiden Reihen in dieser Hinsicht zu prüfen. Ich wählte hierzu den Methyläther des α-p-Nitrobenzaldoxims und den Aethyläther des β-p-Nitrobenzaldoxims, von welchen Präparaten ich grössere Mengen dargestellt hatte. Zur Anwendung kam die Raoult'sche Gefrierpunktmethode, in der von Beckmann gegebenen Anordnung. Als Lösungsmittel diente Benzol (Moleculardepressionsconstante = 53).

1. α-p-Nitrobenzaldoximmethyläther,

$$p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH$$
$$\|$$
$$CH_3ON$$

Concentration	Depression	Moleculargewicht
0,458	0,130	186,6
1,244	0,347	190,3
2,325	0,630	195,5

Berechnetes Moleculargewicht 180.

2. β-p-Nitrobenzaldoximäthyläther,

$$p\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH$$
$$\|$$
$$NOC_2H_5$$

Concentration	Depression	Moleculargewicht
1,265	0,336	198,8
2,479	0,650	201,8

Berechnetes Moleculargewicht 194.

Daraus lässt sich, was von vornherein wahrscheinlich war, schliessen, dass die beiden Reihen von Sauerstoffäthern nicht im Verhältniss der Polymerie zu einander stehen.

II.

Ueber Verbindungen von Stickstoffäthern mit Salzen.

Bei Versuchen, den Stickstoffmethyläther des β-m-Nitrobenzaldoxims, m-NO_2 . C_6H_4 . CH—NCH_3, in grösseren
O
Mengen darzustellen, machte ich einmal die Beobachtung, dass beim Eindunsten der Reactionsmasse, welche durch Vermengen einer holzgeistigen Lösung des β-Oxims mit den berechneten Mengen Natriummethylat und Jodmethyl bereitet war, grosse gelbe Tafeln auskrystallisirten, welche sich als natrium- und jodhaltig erwiesen. Der Körper wurde durch die Analyse als eine Verbindung gleicher Molecüle des erwarteten Methyläthers und Jodnatrium erkannt. Er ist also als

β-m-Nitrobenzaldoxim-N-methyläther-Jodnatrium,

β-m-NO_2 . C_6H_4 . CH — N . CH_3 + NaJ
O

zu bezeichnen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 180 und 185°. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol; durch Benzol und Aether wird sie langsam zersetzt, indem ihr diese Körper etwas Nitrobenzaldoximmethyläther entziehen.

Durch kaltes Wasser wird sie, wie es scheint, nicht verändert; heisses Wasser löst sie; beim Erkalten der Lösung scheidet sich der N-Methyläther des Nitrobenzaldoxims aus. Wird die Doppelverbindung in einem trockenen Luftstrom auf 160° erhitzt, so bleibt sie unverändert, steigert man die Temperatur auf 190°, so tritt eine langsame Zersetzung ein unter Entwicklung von Methylamin. Folgende Resultate wurden bei den Analysen, die mit Präparaten von zwei Darstellungen ausgeführt wurden, erhalten:

I. 0,484 gr. Substanz gaben 0,101 gr. Natriumsulfat.
II. 0,5252 gr. „ „ 0,1186 „ „
III. 0,236 „ „ „ 0,165 „ Jodsilber.
IV. 0,117 „ „ „ 9 ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 722 mm. Druck.
V. 0,1256 gr. Substanz gaben 10 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 721 mm. Druck.

	Gefunden.					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_8H_8N_2O_3 + NaJ$
Na	6,76	6,93	—	—	—	6,97 pCt.
J	—	—	37,78	—	—	38,87 „
N	—	—	—	9,01	8,82	8,46 „

In den Mutterlaugen, aus welchen die Doppelverbindung sich ausgeschieden hatte, fanden sich nicht unbedeutende Mengen des von H. Goldschmidt und H. W. Ernst[1]) entdeckten wahren Methyläthers des β-m-Nitrobenzaldoxims,

$$m\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH$$
$$\|$$
$$NOCH_3.$$

Derselbe wurde durch die Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop, wobei die für ihn charakteristische schiefe Aus-

[1]) B. XXIII, 2172.

löschung von 22^0 wahrgenommen wurde, identificirt. Den Schmelzpunkt fand ich etwas höher, als früher angegeben wurde, nämlich bei 72^0.

Noch sei erwähnt, dass es nicht immer gelingt, durch Eindunsten Krystalle der Doppelverbindung zu erhalten. Man kann sie ziemlich rein so gewinnen, dass man nach erfolgter Einwirkung des Jodmethyls auf die Lösung des β-Oxims und Natriummethylats, von dem in geringer Menge ausgeschiedenen Jodnatrium (dasselbe rührt offenbar von der Bildung des Sauerstoffäthers her) abfiltrirt, dann auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und die zurückbleibende Masse zur Entfernung des Sauerstoffäthers mit wenig Aether extrahirt.

Die Verbindung $C_8H_8N_2O_3 + NaJ$ ist auch durch directe Vereinigung der beiden Componenten erhältlich. Werden äquivalente Mengen derselben mit wenig Methylalkohol im Rohre auf 100^0 erhitzt, so findet die Addition noch nicht statt, und beim Erkalten scheidet sich der unveränderte Aether aus. Wird aber die Erhitzung bei 150^0 vorgenommen, so erstarrt der Rohrinhalt beim Erkalten zu einer gelben Krystallmasse, die zwischen $180 - 185^0$ schmilzt und demnach das Additionsproduct ist.

Ich habe auch versucht, die analoge Doppelverbindung des N-Aethyläthers des β-m-Nitrobenzaldoxims darzustellen. Dies ist mir indessen nicht gelungen. Als ich äquivalente Mengen β-Oxim, Jodäthyl und Natriumäthylat auf einander reagiren liess, erhielt ich nur den

β-m-Nitrobenzaldoxim-N-Aethyläther,

$$\text{m-}NO_2C_6H_4 \,.\, \underset{\diagdown O \diagup}{CH - N} \,.\, C_2H_5.$$

Dieser Körper wird durch Umkrystallisiren aus heissem

Wasser, worin er ziemlich löslich ist, in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 97⁰ erhalten; durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung in langen, dünnen Tafeln. In kaltem Wasser löst er sich nur wenig (1 Thl. in 90 Thl. Wasser von 20⁰), in Alkohol und warmem Benzol leicht, in Aether und Ligroïn schwieriger.

0,1688 gr. Substanz gaben 20,8 ccm. feuchten Stickstoff bei 11⁰ und 721 mm. Druck.

	Gefunden.	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3$.
N	14,53	14,45 pCt.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die Sauerstoffäthyläther der beiden m-Nitrobenzaldoxime,

$$\begin{array}{r} m\text{-}NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH \\ \| \\ C_2H_5ON \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{r} m\text{-}NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH \\ \| \\ NOC_2H_5 \end{array}$$

dargestellt, die Verbindung der α-Reihe durch directe Aethylirung, den β-Aether aus dem Silbersalz des β-Oxims. Beide Aether sind gelbliche Oele, die nicht zum Erstarren zu bringen waren.

β-Benzaldoxim-N-methyläther-Jodnatrium,

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,CH - N\,.\,CH_3 + NaJ. \\ \diagdown_{O}\diagup \end{array}$$

Wenn man äquivalente Mengen Isobenzaldoxim, Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf einander einwirken lässt, so beobachtet man die Ausscheidung einer geringen Menge von Jodnatrium. Wird hiervon abfiltrirt und die klare Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, so nimmt man den an Bergamottöl erinnernden Geruch wahr, der den Sauerstoffmethyläthern der beiden Benzaldoxime eigenthümlich ist. Die Erwärmung wird so lange fortgesetzt, bis dieser Geruch verschwunden ist. So wird

auf dem Boden der Abdampfschaale eine weisse krystallinische Masse erhalten, welche bei 69—72° schmilzt, während an den Rändern noch Jodnatrium abgeschieden ist. Die Krystallmasse löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol, nicht aber in Benzol und Aether, doch erleidet sie bei längerer Behandlung mit diesen Flüssigkeiten allmäliche Zersetzung. Der Körper zerfliesst beim Liegen an feuchter Luft schnell zu einem Oel. Er ist die Doppelverbindung $C_8H_9NO + NaJ$.

I. 0,9968 gr. Substanz gaben 0,2557 gr. Natriumsulfat.

II. 0,222 „ „ „ 0,1846 „ Jodsilber.

III. 0,1105 gr. „ „ 4,4 ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm. Druck.

IV. 0,3838 gr. Substanz gaben 16,2 ccm. trockenen Stickstoff (über 50-proc. Kalilauge abgelesen) bei 23° und 723 mm. Druck.

	Gefunden.				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_8H_9NO + NaJ$.
Na	8,31	—	—	—	8,07 pCt.
J	—	44,93	—	—	44,19 „
N	—	—	4,31	4,65	4,95 „

Ich habe ferner untersucht, ob die Doppelverbindung in wässeriger Lösung als solche vorhanden oder aber in ihre Componenten zerfallen ist. Dies wurde durch die kryoskopische Methode mit dem BECKMANN'schen Apparat festgestellt. Das Moleculargewicht der Substanz ist 285; wenn sie in wässeriger Lösung zerfallen ist, so muss der Versuch den dritten Theil dieses Werthes, also 95, ergeben, da ein Zerfall in drei Theile anzunehmen ist, in C_8H_9NO, Na und J.

Concentration	Depression	Moleculargewicht
0,982	0,193	96,7
2,451	0,448	103,9
4,737	0,820	109,8
6,771	1,152	111,7

Demnach ist der Körper in verdünnter wässeriger Lösung vollsändig in β-Benzaldoxim-N-methyläther und Jodnatrium dissociirt, welch' letzteres wiederum elektrolytische Dissociation erfahren hat. Von der Reinheit der untersuchten Substanz habe ich mich durch eine unmittelbar vor der Moleculargewichtsbestimmung ausgeführte Stickstoffbestimmung überzeugt. Es ist dies die unter IV mitgetheilte.

Wird eine concentrirte wässerige Lösung der Doppelverbindung mit einer Kupferacetatlösung versetzt, so entsteht ein brauner, leicht zersetzlicher Niederschlag. Auch in diesem scheint eine Verbindung des N-methyläthers vorzuliegen, denn wird die gut ausgewaschene Substanz mit Salzsäure erwärmt, so tritt intensiver Bittermandelölgeruch auf.

Die Verbindung $C_8H_9NO + NaJ$ kann leicht aus ihren Componenten gewonnen werden. Werden moleculare Mengen β-Benzaldoxim-N-methyläther und Jodnatrium in wässeriger Lösung vereinigt und die Mischung eingedampft, so resultirt der bei 69—72^0 schmelzende Körper.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchung habe ich auch den

β-Benzaldoxim-N-methyläther, $C_6H_5 . \underset{\diagdown O \diagup}{CH — N} . CH_3$,

selbst in reinem Zustand dargestellt. Diese Verbindung findet sich in der Literatur mehrfach erwähnt, doch ohne Angabe ihrer Eigenschaften. Wird zur Gewinnung derselben in der gewöhnlichen Weise verfahren, dass man das mit Wasser

verdünnte Einwirkungsproduct von Jodmethyl und Natriummethylat auf Isobenzaldoxim mit Aether extrahirt, so resultirt ein farbloses Oel, das jedenfalls ein Gemenge der beiden Aethern $C_6H_5 . CH — N . CH_3$ (mit Brücke O) und $C_6H_5 . CH$ = $NOCH_3$ ist. Dafür spricht der bergamottähnliche Geruch desselben. Ich habe den reinen Stickstoffäther aus der Jodnatriumverbindung dargestellt, indem ich die wässerige Lösung derselben mit Kochsalz versetzte und dann mit Aether extrahirte. Der Zusatz von Kochsalz erfolgte aus dem Grunde, weil der Stickstoffäther aus seiner wässerigen Lösung von Aether nur schwierig aufgenommen wird. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine feste Substanz zurück, die durch Lösen in wenig Benzol und nachherigen Zusatz von Ligroïn in farblosen, bei 82° schmelzenden Blättchen erhalten wird. Sie ist in Wasser, Alkohol und Benzol leicht, in Aether etwas weniger, in Ligroïn schwer löslich. Hat man sie bei gelinder Temperatur geschmolzen, so erstarrt sie beim Abkühlen zu grossen, durchsichtigen, anscheinend rhombischen Tafeln. Der Körper ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Der Analyse zufolge lag ein Methyläther eines Benzaldoxims vor.

0,1625 gr. Substanz gaben 14,7 ccm. feuchten Stickstoff bei 13° und 729 mm. Druck.

	Gefunden.	Ber. für C_8H_9NO.
N	10,24	10,37 pCt.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure erleidet die Verbindung eine Spaltung in Benzaldehyd und β-Methylhydroxylamin, $CH_3NH . OH$. Eine gleiche Spaltung erfährt der Körper, wenn er mit Natronlauge gekocht wird. Wird in seine ätherische Lösung Salzsäuregas eingeleitet, so scheidet

sich ein farbloses, salzsaures Salz aus. Die Reactionen beweisen das Vorliegen des β-Benzaldoxim-N-methyläthers,

$$C_6H_5 . CH — N . CH_3$$
$$\backslash O /$$

Beim Trocknen einer ätherischen Lösung der Verbindung mit Chlorcalcium machte ich die Beobachtung, dass sie sich auch mit diesem Salz vereinigen kann. Diese Doppelverbindung krystallisirt in langen, durchsichtigen Nadeln.

Noch sei auf einen Unterschied in den physikalischen Eigenschaften des eben beschriebenen Stickstoffäthers und seiner Muttersubstanz, des Isobenzaldoxims, hingewiesen. Der Aether ist, wie erwähnt, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, Isobenzaldoxim hingegen lässt sich, wie ich gefunden habe, leicht und ohne Veränderung mit Wasserdampf destilliren. Da bekanntlich Methylverbindungen leichter flüchtig sind, als die Verbindungen, von welchen sie deriviren, so folgt aus diesem Verhalten, dass der Stickstoffäther kein einfaches Methylderivat des Isobenzaldoxims sein kann. Letzterem kann demnach die ihm früher zugetheilte Formel

$$C_6H_5 . CH — NH$$
$$\backslash O /$$

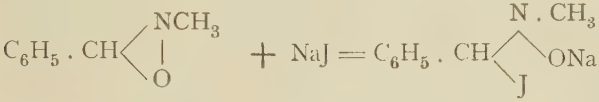
nicht zukommen.

In ganz analoger Weise, wie die Jodnatriumverbindung des Methyläthers, lässt sich auch ein Additionsproduct des N-Aethyläthers des Isobenzaldoxims gewinnen. Dasselbe bildet eine weisse, krystallinische Masse, die zwischen 67 und 70° schmilzt. Aus ihr lässt sich der β-Benzaldoxim-N-Aethyläther als ein farb- und geruchloses Oel gewinnen.

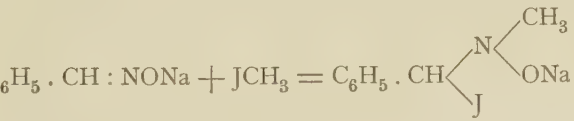
Was die Constitution der hier beschriebenen Doppelverbindungen anbelangt, so hat man es hier wohl nicht mit blossen Anlagerungen von zwei Molecülen an einander zu

thun, ohne irgendwelche Veränderung in der Atombindung, sondern es dürften wirkliche chemische Verbindungen vorliegen. Formeln, wie z. B. $C_6H_5 . CHJ—N\begin{matrix}CH_3\\ONa,\end{matrix}$ für die Jodnatriumverbindung des N-Methyl-β-benzaldoxims scheinen nicht ohne Berechtigung zu sein. Die Bindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom in der Gruppe $—CH—N—X$ ist jedenfalls eine wenig feste. Erst neuerdings

hat Behrend[1]) sehr interessante Umlagerungen bei Stickstoffäthern von β-Aldoximen nachgewiesen, die hierfür sprechen. Man könnte sich die Entstehung der Jodnatriumverbindungen folgendermaassen verlaufend vorstellen:



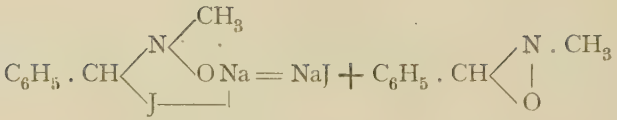
Eine andere Frage ist die, ob die bei der Alkylirung der β-Oxime entstehenden Doppelverbindungen secundäre Producte sind, durch Vereinigung der bei dieser Reaction gleichzeitig gebildeten Moleküle des Stickstoffäthers und des Jodnatriums entstanden, oder aber die primären Einwirkungsproducte. Das β-Benzaldoximnatrium z. B. könnte mit Jodmethyl in folgendem Sinne reagiren:



Dann wären die Stickstoffäther die secundären Einwirkungsproducte, entstanden durch Jodnatriumabspaltung:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. $263_{,255}$; $265_{,238}$.



Dies böte eine Erklärung dafür, dass die β-Aldoxime, denen doch die Formel X . CHNOH, zukommt, wie jetzt wohl nicht mehr bezweifelt wird, bei der Alkylirung als Hauptproduct Stickstoffäther liefern, während die Sauerstoffäther gewöhnlich nur in untergeordneter Quantität entstehen.

Eine sichere Entscheidung, ob die Reaction so oder anders vor sich geht, konnte bis jetzt nicht erbracht werden.

III.

Verbindungen von Stickstoffäthern der β-Aldoxime mit Phenylcyanat.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt ist, hat H. Goldschmidt gefunden, dass der Stickstoffbenzyläther des β-Benzaldoxims, $C_6H_5\,CH - NCH_2\,C_6H_5$ (O), im Stande ist, sich mit Phenylcyanat im Verhältniss gleicher Moleküle additionell zu vereinigen. Bald darauf hat Beckmann dieselbe Reaktion beschrieben und das Einwirkungsproduct einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Er kam hierbei zu dem Resultat, dass die Vereinigung der beiden Körper im Sinne folgender Gleichung vor sich gehe:

$$C_6H_5\,CN - NCH_2\,C_6H_5\ (O) + C_6H_5N : C : O =$$

$$C_6H_5\,CH - NH - CH\,C_6H_5$$
$$|\qquad\qquad|$$
$$O - CO \cdot N \cdot C_6H_5$$

Da sich Beckmann das weitere Studium der Verbindung vorbehalten hat, so habe ich mein Augenmerk hauptsächlich darauf gerichtet, die Allgemeinheit der Reaktion der Stickstoffäther mit Phenylcyanat zu prüfen. Zunächst sei aber ein

Versuch erwähnt, den ich, wenn auch mit negativem Resultat, angestellt habe, um mich von der Richtigkeit obiger Constitution zu überzeugen.

Wie man aus der angegebenen Bildungsgleichung von BECKMANN sieht, soll bei der Entstehung des Additionskörpers ein Wasserstoffatom des Benzylrestes $C_6H_5CH\overset{*}{H}$ abgetrennt werden. Wenn nun BECKMANN's Ansicht richtig ist, so könnte ein Stickstoffäther mit einem tertiären Alkylrest kein Additionsproduct mit Phenylcyanat liefern, da in ihm ein derartiges Wasserstoffatom gar nicht mehr vorhanden ist. Ich versuchte daher, in ein β-Oxim den tertiären Butylrest einzuführen. Ich bereitete mir tertiäres Butylbromid, indem ich aus Isobutylbromid und alkoholischem Kali Isobutylen darstellte und dieses Gas durch concentrirte Bromwasserstoffsäure durchleitete. So erhielt ich das tertiäre Butylbromid vom richtigen Siedepunkt. Dieses liess ich auf eine alkoholische Lösung der berechneten Mengen β-m-Nitrobenzaldoxim und Natriumalkoholat einwirken, um zu dem Aether

$$\text{m-}NO_2C_6H_4\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH - N}\text{—}C(CH_3)_3$$

zu gelangen. Indessen war ich nicht im Stande, eine Einwirkung zu erzielen, da das tertiäre Butylbromid von dem alkoholischen Kali zerlegt wurde, ehe es mit dem Oxim reagiren konnte.

Im Folgenden gebe ich eine Beschreibung der Körper, die ich durch Einwirkung von Phenylcyanat auf β-Oximäther dargestellt habe.

N-Methyl-β-Benzaldoxim und Phenylcyanat.

Gleiche Molecüle Phenylcyanat und N-Methylisobenzaldoxim (Schmelzpunkt 82°) wurden in Benzallösung vereinigt

und das Gemenge 24 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde das Benzol verdunstet und die zurückbleibende weisse Krystallmasse aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich drusenförmig angeordnete, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 119° ab. In ihnen liegt das Additionsproduct $C_{15}H_{14}N_2O_2$ vor.

0,1905 gr. Substanz gaben 18,3 ccm. feuchten Stickstoff bei 12° und 728 mm. Druck.

	Gefunden.	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$.
N	11,13	11,02 pCt

Der Körper ist in kaltem Alkohol und Aether nicht allzu leicht löslich, in der Wärme löst er sich leicht. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erleidet er Zersetzung. Als Spaltungsproducte konnten Kohlensäure, Anilin, Ammoniak und Benzaldehyd nachgewiesen werden. Wahrscheinlich dürfte auch Formaldehyd hierbei gebildet worden sein, doch konnte derselbe nicht sicher nachgewiesen werden.

In sehr geringer Menge war auch eine FEHLING'sche Lösung reducirende Substanz entstanden, vielleicht β-Methylhydroxylamin. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei der Spaltung der Additionsproducte von Phenylcyanat mit N-Aethyl-β-Benzaldoxim und N-Aethyl-β-m-Nitrobenzaldoxim gemacht.

Wenn zur Darstellung des Additionsproductes nicht reiner, bei 82° schmelzender Methyläther, sondern das den Sauerstoffäther enthaltende ölige Product verwendet worden war, so wurde mitunter ein höherer Schmelzpunkt beobachtet, öfters 133°, einmal sogar 140°. Aus dem festen Methyläther entstand stets der bei 119° schmelzende Körper.

N-Aethyl-β-Benzaldoxim und Phenylcyanat.

Die Einwirkung vollzieht sich in gleicher Weise wie bei der Methylverbindung. Der aus heissem Alkohol umkrystallisirte Körper bildet weisse, drusenförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 116—117°. Er löst sich schwer in kaltem Aether, Benzol und Ligroïn. Der Analyse zufolge ist das Additionsproduct $C_{16}H_{16}N_2O_2$ entstanden.

I. 0,2112 gr. Substanz gaben 0,5536 gr. Kohlensäure und 0,1135 gr. Wasser.

II. 0,1118 gr. Substanz gaben 10,9 ccm. feuchen Stickstoff bei 16,5° und 720 mm. Druck.

	Gefunden.		Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$.
	I.	II.	
C	71,50	—	71,68 pCt.
H	5,98	—	5,97 „
N	—	10,64	10,59 „

Bei der Spaltung mit concentrirter Salzsäure bei 100° konnten Benzaldehyd, Kohlensäure, Anilin und Ammoniak als Zersetzungsproducte nachgewiesen werden.

N-Aethyl-β-m-Nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat.

Die Einwirkung von Phenylcyanat auf den bei 97° schmelzenden Stickstoffäther geht sehr langsam vor sich. Das Einwirkungsproduct, das in kaltem Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich ist, stellt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, drusenförmig angeordnete, weisse Nädelchen vor, welche bei 148° schmelzen.

Der Körper besitzt die durch die Formel $C_{16}H_{15}N_3O_4$ ausgedrückte Zusammensetzung, ist also durch Addition gleicher Molecüle Stickstoffäther und Cyanat entstanden.

0,1131 gr. Substanz gaben 14 ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 727 mm. Druck.

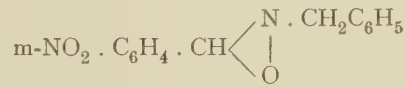
	Gefunden.	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_4$
N	13,55	13,41 pCt.

Bei der Spaltung mit Salzsäure wurden Kohlensäure, Anilin, Ammoniak und ein gegen 200° schmelzender Körper erhalten. Letzterer ist offenbar ein Umsetzungsproduct von primär entstandenem m-Nitrobenzaldehyd. Ich habe gefunden, dass dieser Körper beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 100° in eine derartige, noch nicht näher untersuchte Verbindung übergeht. Acetaldehyd, das gleichfalls entstanden sein sollte, konnte nicht nachgewiesen werden.

Der N-Methyläther des β-m-Nitrobenzaldoxims vereinigt sich gleichfalls mit Cyanat zu einem bei 139° schmelzenden Körper, der aber nicht näher untersucht wurde.

N-Benzyl-β-m-Nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat.

Das N-Benzyl-m-Nitrobenzaldoxim,



reagirt mit Phenylcyanat ziemlich träge. Das Einwirkungsproduct bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, drusenförmig angeordnete, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 159°. Es ist in kaltem Alkohol, Benzol, Aether und Ligroïn wenig löslich. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel $C_{21}H_{17}N_3O_4$ gegeben.

0,151 gr. gaben 15,1 ccm. feuchten Sticktoff bei 11° und 725 mm. Druck.

	Gefunden.	Ber. für $C_{21}H_{17}N_3O_4$.
N	11,35	11,20 pCt.

Die Spaltung mit Salzsäure lieferte Kohlensäure, Anilin, Ammoniak, Benzaldehyd und jenen hochschmelzenden Körper, der ein Abkömmling des m-Nitrobenzaldehyds ist.

Aus dem hier Mitgetheilten geht hervor, dass die Fähigkeit, mit Phenylcyanat ein Additionsproduct zu liefern, den Stickstoffäthern der β-Aldoxime allgemein zuzukommen scheint.

Zusammenfassung.

I.

Vom α-p-Nitrobenzaldoxim wurden folgende Derivate dargestellt:

1. Carbanilido-α-p-Nitrobenzaldoxim

$$\begin{matrix} NO_2C_6H_4CH \\ \| \\ C_6H_5NHCOON \end{matrix}$$ Schmelzp. 157°.

2. α-p-Nitrobenzaldoximmethyläther

$$\begin{matrix} NO_2C_6H_4CH \\ \| \\ CH_3ON \end{matrix}$$ Schmelzp. 101°.

3. α-p-Nitrobenzaldoximäthyläther

$$\begin{matrix} NO_2C_6H_4CH \\ \| \\ CH_3ON \end{matrix}$$ Schmelzp. 107°.

Aus dem α-p-Nitrobenzaldoxim lässt sich durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas ein *salzsaures Salz,* $NO_2C_6H_4CHNOH \cdot HCl$, vom Schmelzpunkt 116° erhalten. Dieses Salz liefert beim Behandeln mit Sodalösung das

β-p-Nitrobenzaldoxim $$\begin{matrix} NO_2C_6H_4CH \\ \| \\ NOH, \end{matrix}$$ Schmelzp. 170—176°.

Hiervon wurden folgende Derivate gewonnen:

1. Carbanilido-β-p-Nitrobenzaldoxim

$NO_2C_6H_4CH$
‖ Schmelzp. 94°.
$NOCONHC_6H_5$

2. β-p-Nitrobenzaldoxim-N-Methyläther

$NO_2C_6H_4CH - N(-O-)CH_3$. Schmelzp. 205°.

3. β-p-Nitrobenzaldoxim-N-Aethyläther

$NO_2C_6H_4CH - N(-O-)C_2H_5$. Schmelzp. 119—120°.

4. β-p-Nitrobenzaldoxim-O-Methyläther

$NO_2C_6H_4CH$
‖ Schmelzp. 67—68°.
$NOCH_3$

5. β-p-Nitrobenzaldoxim-O-Aethyläther

$NO_2C_6H_4CH$
‖ Schmelzp. 70—71°.
NOC_2H_5

Die Sauerstoffäther des β-p-Nitrobenzaldoxims lassen sich durch anhaltendes Kochen ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Jod in die entsprechenden Sauerstoffäther der α-Reihe umwandeln.

Die Sauerstoffäther der α- und der β-Reihe besitzen dieselbe Moleculargrösse.

II.

Manche Stickstoffäther der β-Aldoxime vereinigen sich mit Metallsalzen zu Doppelverbindungen.

Dargestellt und analysirt wurde:

1. β-m-Nitrobenzaldoxim-N-Methyläther-Jodnatrium

$$\begin{array}{l} NO_2C_6H_4CH - N - CH_3 \,.\, NaJ. \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

Schmelzp. 180—185°.

2. β-Benzaldoxim-N-Methyläther-Jodnatrium

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - N - CH_3 \,.\, NaJ. \\ \quad\quad\quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

Schmelzp. 68—72°.

Ferner wurden noch beobachtet eine Verbindung von

β-Benzaldoxim-N-Methyläther mit Chlorcalcium, von **β-Benzaldoxim-N-Aethyläther mit Jodnatrium.**

Schmelzp. 67—70°.

Neu dargestellt, resp. in reinem Zustand erhalten wurden:

1. β-m-Nitrobenzaldoxim-N-Aethyläther

$$\begin{array}{l} NO_2C_6H_4CH - N - C_2H_5. \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

Schmelzp. 97°.

2. β-Benzaldoxim-N-Methyläther

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - N - CH_3. \\ \quad\quad\quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

Schmelzp. 82°.

III.

Die Allgemeinheit der Reaktion zwischen Stickstoffäther von β-Aldoxim und Phenylcyanat wurden an folgenden Beispielen dargethan:

1. **β-Benzaldoximmethyläther und Phenylcyanat,**
$C_{15}H_{14}N_2O_2$, Schmelzp. 119°.

2. **β-Benzaldoximäthyläther und Phenylcyanat,**
$C_{16}H_{16}N_2O$, Schmelzp. 116—117°.

3. **β-m-Nitrobenzaldoxim-N-Aethyläther und Phenylcyanat,**
$C_{16}H_{15}N_3O_4$, Schmelzp. 148°.

4. **β-m-Nitrobenzaldoxim-N-Benzyläther und Phenylcyanat,**
$C_{21}H_{17}N_3O_4$, Schmelzp. 158—159°.

Dargestellt, aber nicht analysirt wurde:

β-m-Nitrobenzaldoxim-N-Methyläther und Phenylcyanat,
Schmelzp. 139°.